第28卷 第4期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.4
2016年7月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jul. 2016

专题介绍

孔蚀缓蚀剂的研究现状

赵玉红 杜 敏 张 静

中国海洋大学化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100

摘要：缓蚀剂不但能抑制全面腐蚀，而且对局部腐蚀也有很好的缓蚀效果，但以往的研究主要在均匀腐蚀，对局部腐蚀的抑制行为研究相对较少。本文综述了不锈钢、铝合金、碳钢孔蚀缓蚀剂的研究进展，分析了各自的抑制机理，并对油田采出水中的低合金碳钢的孔蚀缓蚀剂进行了展望。

关键词：不锈钢 铝合金 碳钢 孔蚀缓蚀剂 抑制机理

中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2016)04-0361-06

1 前言

孔蚀是一种常见的局部腐蚀，是腐蚀集中于金属表面的很小的范围内，并深入到金属内部的孔状腐蚀形态，具有较强的破坏性。经常暴露在特定的环境介质 (含有侵蚀性离子) 中的化工设备易发生孔蚀破坏，尤其是当表面有钝化膜、氧化膜或腐蚀产物膜等具有一定防腐蚀性膜层的金属材料，例如工业中常用的不锈钢、铝合金、碳钢等，更容易在特殊的介质中发生孔蚀。在腐蚀破坏事例中，局部腐蚀所占的比例要大得多，据统计[1]：全面腐蚀占8.5%，局部腐蚀却占91.5%，其中孔蚀占21%~30%。由于孔蚀隐蔽性强、危害性大，一旦发生将会对企业造成巨大的经济损失。缓蚀剂用来防止金属的腐蚀技术已在多个领域取得了非常显著的效益。缓蚀剂不但能阻止全面腐蚀，而且对于局部腐蚀也有很好的抑制效果。但以往的研究主要在均匀腐蚀，关于缓蚀剂对局部腐蚀的抑制行为研究相对较少。

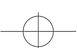
本文综述近年来国内外对不锈钢、铝合金、碳钢孔蚀缓蚀剂的研究现状，讨论其作用机理和发展方向。

2 不锈钢孔蚀缓蚀剂

不锈钢具有很好的耐氧化性和耐蚀性，广泛地应用于现代工业的各个领域。但在含侵蚀性离子 (如Cl^-) 的溶液中很容易发生孔蚀。关于不锈钢孔蚀的缓蚀剂已经有很多报道，铬酸盐、钼酸盐、硼酸盐等无机缓蚀剂是早期使用较广泛的缓蚀剂。Ilebare等[2]研究铬酸盐和钼酸盐对304与316不锈钢在HCl溶液中小孔腐蚀行为的影响，发现铬酸盐和钼酸盐通过影响孔蚀形核时的位置和尺寸来抑制孔蚀的萌发，这样使得亚稳态孔蚀形核变得困难，同时减少了亚稳孔蚀形核的数量。由此可以减少稳定孔蚀发生的概率和提升稳定孔蚀电位。另外，在添加两种缓蚀剂后的阳极钝化过程中的维钝电流密度的变化可以说明，当有缓蚀剂存在时金属表面的钝化膜层稳定性更好。许淳淳等[3]研究发现WO_4^{2-}，MoO_4^{2-}，$C_{12}H_{25}SO_4^-$和$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$ 4种阴离子对不锈钢孔蚀的诱发和发展均有一定的抑制作用。WO_4^{2-}和MoO_4^{2-}对孔蚀的抑制作用在于它们可在金属表面与Cl^-发生竞争吸附，阻碍Cl^-的富集，生成致密性较好的保护膜,从而使孔再钝化和封闭。$C_{12}H_{25}SO_4^-$和$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$对孔蚀的抑制作用在于其吸附于金属的局部表面，在一定程度上抑制Cl^-的吸附，形成的吸附膜对不锈钢孔蚀有一定的抑制作用。在钼酸盐对不锈钢孔蚀抑制作用机理的进一步研究中，陈旭俊等[4]认为Na_2MoO_4对孔蚀的引发与发展的两个阶段都有良好的抑制作用，与1-羟基乙叉-1，1二磷酸和硫酸锌复配有明显的协同缓蚀效应，提高了不稳定微蚀孔引发电位，加大了孔蚀电位和引发电位的差值，抑制稳定蚀孔的形成和增强表面膜的修复能力。减小了稳定蚀孔的电位峰值，阻滞孔蚀的发展。郝震等[5]研究发现在3.5%NaCl (质量分数) 溶液中，复配缓蚀剂配比为*c* (钼酸钠)：*c* (葡萄糖酸钠)=2∶1时，对304不锈钢孔蚀抑制达到最佳。

从现有的文献看，有机物作为局部腐蚀缓蚀剂已有较为广泛的研究，而且有机物种类多，官能团结构复杂，能抑制不锈钢孔蚀的有机缓蚀剂，更是成为人们研究的热点。Debery等[6]研究了含Cl的酰胺酸

定稿日期：2015-10-22
基金项目：山东省青年基金项目 (ZR2013EMQ015) 资助
作者简介：赵玉红，女，1989年出生，硕士生
通讯作者：杜敏，E-mail: ssdm99@ouc.edu.cn，研究方向为海洋腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.289



类表面活性剂，发现这类物质特别是月桂酰基肌氨酸能有效阻止304不锈钢的孔蚀，但不能抑制孔蚀的发展。Wei等[7]研究月桂酰肌氨酸钠盐 (NLS) 在0.1 mol/L的NaCl溶液中的极化曲线测试结果表明，添加了NLS缓蚀剂的溶液体系中提高了304不锈钢的再钝化性能,主要是因为NLS粒子能够直接吸附于304不锈钢表面，形成致密稳定的双层吸附膜，阻碍了Cl^-的迁移率，认为NLS的缓蚀机理为带阴极电荷的吸附层具有阻塞效应从而达到抑制不锈钢表面亚稳孔的形核。

Zuchhi等[8]用电化学方法研究了23种有机化合物的缓蚀性能，结果表明在pH值为2.3~7.5的NaCl溶液中只有4种表面活性有机物对AISI304不锈钢的孔蚀有明显的缓蚀作用，即十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、羟甲基十二烷基甘氨酸及十二酰基肌胺酸钠。每一种有机物均在确定的pH范围内显示最佳的缓蚀作用，但没有一种在整个pH范围内能成功的阻止孔蚀的发展。在此基础上陈旭俊等[9,10]进一步证实十二烷基硫酸钠 (SDS) 和十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 对1Cr18Ni9Ti不锈钢的孔蚀都有一定的缓蚀作用；又进一步研究两者分别与单乙醇胺复合使用时的效果，发现它们具有一定的协同效应，能够有效地阻止闭塞区溶液pH值下降到孔蚀加速扩展的临界pH值1.33以下，同时也大大减缓了闭塞区内Cl^-的浓集，且都明显加强了对模拟孔蚀扩展过程的抑制作用。并根据紫外-可见光谱图讨论了它们的缓蚀机理：(1) 十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠属于阴离子型表面活性剂，并且可以迁入模拟闭塞区内，两种阴离子都可吸附于蚀孔内带正电荷的不锈钢表面，对孔蚀的引发过程起缓蚀作用。两者都以S为电子给予体属于软碱，容易与作为软酸的阳极区的活性不锈钢表面建立稳定配位键，形成化学吸附，以阻滞蚀孔的扩展；(2) MEA未能迁移入模拟闭塞区内。但是，单乙醇的阳离子以N为电子给予体为硬碱，在带钝化膜的阴极表面 (硬酸) 易于生成稳定的配价键，从而对孔蚀的引发起抑制作用，并屏蔽阴极，阻止闭塞区的酸化，减缓了孔蚀的扩展过程；(3) 当SDS与MEA复合时，一方面SDS阴离子迁移入闭塞区并在阳极的活性表面发生化学吸附；另一方面MEA的阳离子可因SDS的阴离子效应，而在外阴极上进行物理吸附，MEA又可通过N原子在外阴极上进行化学吸附，从而加强对孔蚀扩展过程的抑制作用。由此可见，SDS与MEA的联合作用对孔蚀，尤其是孔蚀的扩展过程有一定协同效应。

李玲杰等[11]研究发现季铵盐能在超级13Cr不锈钢表面吸附成膜，从而有效地抑制超级13Cr不锈钢孔蚀的发生。当季铵盐与丙炔醇复配，丙炔醇含量较少时，能达到更好的缓蚀效果。KI在该体系中，能与腐蚀产物反应，在超级13Cr不锈钢表面阴极区吸附成保护膜，属于阴极型缓蚀剂。能在一定程度上抑制超级13Cr不锈钢孔蚀的发生，缓蚀剂浓度越高，缓蚀效果越好。另外研究1%浓度丙炔醇、季铵盐和KI的加入能有效的抑制了孔蚀的发生。

唐子龙等[12]初步的研究结果表明哌啶 (PD) 对NaCl溶液中304不锈钢孔蚀的发生有相当强的抑制作用，1100 h的长时间测试证实哌啶能明显阻滞孔蚀的发展过程；在缓蚀剂分子与侵蚀性离子的浓度比高于“临界浓度比的体系”，所研究体系的临界浓度比为PD∶Cl=1∶50~80 (摩尔比)，哌啶的缓蚀作用明显优于低浓度比的体系。哌啶通过竞争吸附机制起缓蚀作用,对高浓度临界比体系存在缓蚀剂的阳极脱附现象。后来两位学者[13]又用原子吸收光谱 (AAS) 近一步研究了在NaCl介质中哌啶缓蚀剂对304不锈钢孔蚀发展过程的影响及哌啶的缓蚀作用。更进一步得出哌啶对304不锈钢的孔蚀发展过程有良好的缓蚀作用。具体的抑制机制是：(1) PD对各合金元素存在“选择性抑制”效应，降低了各元素的溶解速度，弱化孔蚀自催化效应，且没有影响蚀孔内各离子的价态；(2) PD自身的pH缓冲作用能减缓孔内pH值的下降；(3) PD的加入，易与溶解下来的金属离子形成稳定化合物，增大了孔内沉积层的欧姆压降，增强了孔内沉积层阻力使蚀孔向发展速度较慢的类型转变。

蚀孔的形成一般经过诱导期、发生、发展3个阶段。通过上述大量不锈钢孔蚀缓蚀剂的研究，可以认为不同种类缓蚀剂对蚀孔形成的3个阶段的抑制方式不同；不同种类缓蚀剂对蚀孔形成同一阶段的抑制机理也不相同；同一缓蚀剂对孔蚀的引发和发展的抑制结果不同。关于孔蚀的发展机理也有很多学说，现在较为公认的是蚀孔内发生的闭塞电池的自催化过程。对于易形成钝化膜的不锈钢发生孔蚀的缓蚀作用机理主要有以下认可理论：竞争吸附理论、疏水阻挡膜理论、局部酸化缓冲机理，这些理论无外乎是通过抑制形成蚀孔的条件来阻碍蚀孔发生和发展的。

3 Al及铝合金孔蚀缓蚀剂

铝合金表面能自然形成一层薄的氧化膜，可明显降低腐蚀速度，有效保护Al合金材料。然而，铝合金表面氧化膜在一定的环境条件下易遭受局部腐蚀破坏 (特别是小孔腐蚀)，从而导致基底铝合金的

快速溶解和腐蚀破坏。近几十年来，铝合金点腐蚀受到广泛关注，研究不断深化。为抑制或者减缓铝及其合金的腐蚀,在腐蚀体系中添加适当的缓蚀剂是一种常用的简便、高效而经济的方法。目前来说，对铝及其合金使用的缓蚀剂主要有无机盐类缓蚀剂和有机类缓蚀剂等，这些都能对Al及其合金的腐蚀起到重要的防腐蚀作用。

无机盐类缓蚀剂主要有钼酸盐、铬酸盐和钨酸盐等。Emregul等[14]使动电位极化曲线方法和电化学阻抗研究了不同浓度和pH值的钼酸盐溶液对于纯铝小孔腐蚀的作用。研究结果显示随着钼酸盐浓度的上升可以抑制孔蚀的发生，而缓蚀的效果取决于Cl^-的浓度。在铝表面形成的钼酸盐化合物并不会屏蔽铝离子的穿透,只是提高了孔蚀萌发时的临界Cl^-浓度，由此提升临界孔蚀电位，对小孔腐蚀形成抑制作用。由于Cl^-和$MnSO_4^{2-}$的竞争吸附和氧化还原，孔蚀发生后能够被再钝化,其中在孔蚀发生区域的Al(OH)Cl及$Al(OH))Cl_2$腐蚀产物被氧化形成铝的氧化物，钼酸根离子则还原形成MoO_2和MoO_3覆盖在表面增加膜层的钝化。Abedin等[15]探讨了CrO_4^{2-}，MoO_4^{2-}和WO_4^{2-}对铝合金在0.5 mol/L NaCl溶液中的缓蚀效果，表明在分别添加后，孔蚀电位均有提高，且随浓度加大，电位的提高幅度也在加大。具有很强氧化能力的CrO_4^{2-}能够将铝合金表面发生氧化作用从而得到均匀致密的Al_2O_3钝化膜层；MoO_4^{2-}通过反应形成钼的氧化物膜层,阻挡Cl^-的吸附来抑制孔蚀的发生；WO_4^{2-}通过吸附在表面钝化膜层的缺陷处和小孔腐蚀的腐蚀孔处而使得发生的腐蚀受到抑制。苏小红等[16]研究了硅酸钠对5083铝合金在3.5%NaCl溶液中的孔蚀影响，认为主要是硅酸钠的水解使得铝合金表面生成了$Al_2O_3 \cdot H_2O$钝化膜和$Al_2(SiO_3)_3$沉淀膜，孔蚀电位变正，较好地抑制了铝合金的孔蚀。一些研究学者在研究铝合金孔蚀缓蚀剂的抑制机理时发现：某些无机阴离子缓蚀剂对铝合金具有较好的缓蚀效果，是因为它们在铝合金的表面形成一种化学转化膜来实现其缓蚀作用并且明显地提高了铝合金在介质中抗孔蚀的能力。

Li等[17]研究了8-羟基喹啉(8HQ)和8-羟基喹琳-5-磺酸(HQS)的两种荧光喹啉化合物对2024铝合金在3.5%NaCl溶液中腐蚀行为的影响。两种溶液中的开路电位测试表示两种喹啉化合物通过吸附在电极表面改变了铝合金的自腐蚀电位。极化曲线测试显示8HQ是一种可以抑制金属表面活性点的混合型缓蚀剂，而HQS则可以加速阳极反应过程，使得铝合金加速腐蚀。一系列的测试手段说明8HQ的缓蚀作用机理是由于在金属表面形成一层不溶性的$A1(HQ)_3$保护性膜层,阻止了Cl^-的吸附，而HQS则会破坏原先覆盖在铝合金表面上的钝化膜层。李露等[18]在研究有机化合物对7075铝合金在3.5%发现NaCl溶液的孔蚀缓蚀作用中发现：在添加7-氮杂吲哚、吐温-80等一些有机杂环缓蚀剂后，能吸附在铝表面，改变铝表面性质，减缓了腐蚀。失重法实验结果和扫描电镜结果发现，在NaCl溶液中7-氮杂吲哚吸附在铝表面形成了一层很薄的耐蚀性好的配合物膜。吐温-80是以控制阳极为主的混合型缓蚀剂，并且含有极性基团和非极性基团，当它添加到腐蚀介质中，极性基团会在铝表面吸附，非极性基团定向排列在铝表面，阻挡腐蚀性介质减缓了孔蚀。Lomakina[19]提出使用杂多钨酸盐作为Al及铝合金在高温水(90~300 ℃)的缓蚀剂。当杂多钨酸盐加入到水中以后，腐蚀速率降低10倍左右，孔蚀电位随着杂多钨酸盐的加入而升高。XPS实验结果表明，在腐蚀过程中，W与表面氧化膜相结合，以钨酸盐的形式存在于Al表面氧化膜中，从而减缓孔蚀。陈竹青等[20]研究了羧酸盐在中性介质中对铝的缓蚀作用。实验结果表明，Al在中性介质中的腐蚀以孔蚀为主，而在中性介质中添加羧酸盐后Al表面会产生黑棕色氧化膜，从而保护金属不被腐蚀。王成等[21-26]研究了烯丙基硫脲、油酸钠、乙酸丁酯、有机胺、月桂酸钠有机缓蚀剂对铝合金的缓蚀作用。姜琴等[27]研究了一种绿色2-巯基-5-邻取代苯基-1，3，4噻二唑(TTT)缓蚀剂对2024铝合金在模拟海水中的缓蚀作用。结果表明：该缓蚀剂能有效地抑制铝合金的孔蚀行为，其缓蚀机理主要是通过活性点吸附而非几何覆盖效应。陈建华等[28,29]在研究铝合金复合缓蚀剂时发现，硫酸锌和苯并三唑的复配用作铝合金在中性NaCl溶液中的缓蚀剂具有良好的协同作用，于是又进一步研究发现硫酸锌和苯并三唑复配产生的协同作用使孔蚀电位正移，诱导期延长，既可阻滞孔蚀的诱发，又可抑制孔蚀的发展。对电极阴、阳极过程均有显著抑制作用，属混合抑制型缓蚀剂。同时发现无ZnBTA存在时，Cl^-在铝合金表面高度局部聚集。有ZnBTA存在时，无Cl^-明显聚集迹象，说明ZnBTA阻滞了Cl^-在铝合金表面吸附聚集过程。对于多是含有O、N等电负性高的亲水性基团的有机缓蚀剂，有些能吸附于表面不均匀处，即活性反应点；有些则能在在金属表面吸附形成保护性薄膜，同时减缓阴极和阳极反应过程，从而达到抑制Al及铝合金孔蚀的目的。

目前，绿色、环保和无害的需求日益凸显，缓蚀

剂的开发也朝着绿色和环境友好型的新方向发展。其中受到广泛关注的稀土元素缓蚀剂具有低毒害性，对环境影响小等优良性能，成为绿色缓蚀剂的研究热点。文建国等[30,31]研究了14种三价稀土金属离子对铝合金在0.1 mol/L NaCl中性介质溶液中孔蚀的缓蚀作用，发现在含Cl^-的中性介质中，加入稀土金属离子缓蚀剂，使其在铝合金表面形成稀土转化膜能有效地抑制铝合金的孔蚀。在研究的稀土元素缓蚀剂中，Ce^{3+}的缓蚀性能最佳。阮红梅等[32]基于电化学噪声研究了$CeCl_3$对AA6063铝合金在3%NaCl溶液中孔蚀的抑制作用，Ce^{3+}在Al-Fe-Si阴极相表面可形成难溶性$Ce(OH)_3$沉积膜，通过阻碍阴极过程来抑制蚀孔的生长。Matter等[33]研究了含Ce(III) 和Ce(IV) 两种硝酸盐对2024铝合金在0.01 mol/L NaCl溶液中耐蚀性的影响，发现添加的两种铈盐是起到缓蚀的作用还是加速腐蚀的作用主要取决于腐蚀体系条件，另外相比较而言，Ce(III) 比Ce(IV) 能够在更多腐蚀体系条件下起到缓蚀作用。Shi等[34]研究了铝合金在添加肉桂酸铈的0.05 mol/L NaCl溶液中腐蚀行为,发现在最初浸泡的72 h内，肉桂酸铈能够明显有效地抑制了铝合金腐蚀的阳极反应过程,其中肉桂酸铈的缓蚀作用分成两个阶段:首先肉桂酸铈醋沉积在表面，之后铈离子水解形成铈氧化物/氢氧化物覆盖金属表面。

4 碳钢孔蚀缓蚀剂

目前，缓蚀剂对不锈钢和铝合金等材料的孔蚀抑制作用已经作了较多研究，而对碳钢孔蚀的研究相对较少。这主要是由于不锈钢表面易形成钝化膜和铝合金表面易形成氧化膜，在有侵蚀性离子存在的介质条件下，容易产生孔蚀、缝隙等局部腐蚀，而碳钢发生局部腐蚀的概率相对小一些。但在油气生产中，有些管线钢的腐蚀产物膜疏松不致密也经常会出现局部腐蚀穿孔现象。Waard等[35]认为铁基金属在110 ℃附近腐蚀产物膜为厚而疏松的粗大晶体，发生了较严重的局部腐蚀，缓蚀剂的作用在于增强了$FeCO_3$膜的保护性，$FeCO_3$膜与缓蚀剂共同作用时的效果大大高于缓蚀剂单独作用时的效果。Dunlop等[36]认为缓蚀剂抑制腐蚀的机理在于缓蚀剂吸附在保护膜的表面或进入其内部，阻止了离子的迁移，减缓了反应进行的速度。

关于各种离子对孔蚀的影响，一直受到国内外研究学者的重视。已经发现许多阴离子对孔蚀有抑制作用，钼酸盐、钨酸盐和硼酸盐等是碳钢和低合金钢孔蚀的有效缓蚀剂。硅酸盐和铬酸盐的混合物能有效地抑制钢铁在卤化物水溶液中的孔蚀。姜涛等[37]研究了含硫阴离子对低碳钢在$NaNO_2$-NaCl溶液中的孔蚀行为的影响，发现含S^{2-}抑制孔蚀形核，SO_4^{2-}抑制了小孔生长。赵景茂等[38]研究了Q235钢在0.2 mol/L $NaHCO_3$+0.01 mol/L NaCl溶液中5种阴离子对其孔蚀行为的影响，认为NO_2^-和MoO_4^{2-}抑制孔蚀的发生和发展；SO_4^{2-}和NO_3^-在低浓度时促进孔蚀的发生，在高浓度时能够破坏自钝化；$Cr_2O_7^{2-}$能显著抑制孔蚀的发生，然而孔蚀一旦产生后它却能促进孔蚀的发展。旷亚飞等[39]研究了葡萄糖酸钠、酒石酸钠、柠檬酸钠等羟基羧酸盐的效果。在Na_2CO_3溶液中加入羟基羧酸盐后，碳钢致钝电流减小，钝化电位变负，表明在Na_2CO_3溶液中羟基羧酸盐促进了碳钢的钝化。曹家绥等[40]认为碳钢在高浓度HCO_3^-溶液中处于弱钝化状态，Cl^-的加入使碳钢局部活化，产生孔蚀，并研究了有机磷酸脂缓蚀剂对孔蚀的抑制作用。Nishihara等[41]研究了在硼酸盐缓冲溶液中几种氧化性离子对碳钢的孔蚀抑制作用，发现MoO_4^{2-}、NO_2^-能够抑制孔蚀的发生及发展过程，用能谱分析出在钝化膜的缺陷处和蚀孔内存在有钼酸盐的富集现象，对孔蚀的抑制作用归因于钼酸盐能够对钝化膜上的缺陷进行修补；用软硬酸碱理论解释了NO_2^-的作用：NO_2^-虽属于中等强度的碱，但是由于它能把Fe或Fe^{2+}氧化成Fe^{3+} (硬酸)，因此溶液中的硬碱 (O^{2-}或OH^-) 能对钝化膜的缺陷进行修补。

赵旭辉等[42]研究结果表明：咪唑啉季铵盐作为一种阳极型缓蚀剂对碳钢在$NaNO_2$+NaCl溶液中的孔蚀敏感性影响不大，但如果添加适量，能较明显地促进蚀孔的再钝化；咪唑啉缓蚀剂在一定程度上改善了膜层的耐蚀性，对抑制小孔的萌生和发展起到了一定的抑制作用；添加咪唑啉季铵盐后，由于咪唑啉季铵盐优先吸附于活性区域，使得碳钢表面活性阳极区明显减少，在一定程度上抑制了碳钢表面孔蚀的发生。陈蕊等[43]研究了喹啉缓蚀剂 (QA) 对N80石油管道钢在0.5%CH_3COOH+5%NaCl的饱和H_2S溶液体系中小孔腐蚀的缓蚀性。研究结果表明：喹啉缓蚀剂能抑制孔蚀，有效阻止模拟闭塞区溶液的pH值降低，使Cl^-和S^{2-}向闭塞区迁移过程受阻，Cl^-和S^{2-}在闭塞区内的浓集倍数显著降低。官自超等[44]研究发现1∶1配比的咪唑啉双季铵盐-硫脲缓蚀剂在模拟油田采出水中对P110钢局部腐蚀有较好的抑制作用。复配缓蚀剂的加入能够很好地抑制金

属的局部腐蚀,试片表面明显的小孔消失。在60 ℃时,其缓蚀率达到95%以上,随着温度的升高,其缓蚀率下降到70%左右,虽然缓蚀率下降,但其能很好地抑制孔蚀的发生。

目前对碳钢孔蚀现象多采用不锈钢的局部腐蚀机理来解释,由于碳钢与不锈钢在化学成分、结构等方面的差异,它们的腐蚀机理不尽相同,需要进一步的研究。

5 展望

对于缓蚀剂抑制不锈钢和铝合金孔蚀的研究报道已不少,不少学者也对其抑制机理作了较详细的归纳,然而目前对于碳钢孔蚀缓蚀剂的研究还较少,其抑制机理也多是借鉴不锈钢和铝合金。但碳钢孔蚀多是腐蚀产物膜的不均匀和疏松性造成的,缓蚀剂对碳钢孔蚀的抑制机理是否还与腐蚀产物膜有关系,腐蚀产物膜是促进还是抑制碳钢孔蚀,有待于进一步的研究。另外,在我国的油田设备中,大多数使用的是低合金碳钢,这些设备往往处在条件苛刻的环境中,容易发生穿孔造成严重的局部腐蚀。这要求我们在搞清孔蚀机理的情况下,开发出具有耐强酸、强碱、抗高温、高压的高效孔蚀缓蚀剂。

参考文献

[1] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984

[2] Ilevbare G O, Burstein G T. The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions [J]. Corros. Sci., 2003, 45(7): 1545

[3] 许淳淳, 吴晓梅. 几种阴离子对AISI304不锈钢点蚀的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(3): 130

[4] 陈旭俊, 王海林, 陈振家. 钼酸盐对不锈钢孔蚀抑制作用机理的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1992, 12(3): 213

[5] 郝震, 戴恒彪, 丁毅等. 304不锈钢在氯化钠介质中点蚀缓蚀剂的研究 [J]. 表面技术, 2015, 44(4): 123

[6] Deberry D W, Viehbeck A. Inhibition of pitting corrosion of AISI 304L stainless steel by surface active compounds [J]. Corrosion, 1988, 44(5): 299

[7] Wei Z Q, Duby P, Somasundaran P. Pitting inhibition of stainless steel by surfactants: An electrochemical and surface chemical approach [J]. J. Colloid Interface Sci., 2003, 259(1): 97

[8] Zucchi F, Hashi I, Trabanelli G. Inhibition of pitting corrosion of AISI 304 by organic compounds [J]. Mater. Corros., 1987, 38(12): 742

[9] 陈旭俊, 张闽. 十二烷基硫酸钠与单乙醇胺对不锈钢孔蚀的协同缓蚀作用 [J]. 材料保护, 1993, 26(4): 4

[10] 陈旭俊, 张闽, 徐越. 十二烷基苯磺酸钠对不锈钢孔蚀的缓蚀作用 [J]. 北京化工学院学报 (自然科学版), 1994, 21(2): 75

[11] 李玲杰. 缓蚀剂对超级13Cr不锈钢在含醋酸的CO_2饱和完井液中应力腐蚀开裂行为的影响 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013

[12] 唐子龙, 宋诗哲. 哌啶作为AISI304不锈钢孔蚀缓蚀剂的电化学研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(2): 94

[13] 唐子龙, 宋诗哲. 哌啶 Cr25铁素体不锈钢在中性NaCl介质中钝化膜破坏的缓蚀作用研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(4): 255

[14] Emregul K C, Aksut A A. The effect of sodium molybdate on the pitting corrosion of aluminuin [J]. Corros. Sci., 2003, 45(11): 2415

[15] El Abedin S Z. Rote of chromate, molybdate and tungstate anions on the inhibition of aluminiumin chloride solutions [J]. J. Appl. Electrochem., 2001, 31(6): 711

[16] 苏小红, 孔小东, 陈德斌. 硅酸钠对5083铝合金点蚀性能的影响 [J]. 全面腐蚀控制, 2010, 24(10): 41

[17] Li S M, Zhang H R, Liu J H. Corrosion behavior of aluminum alloy 2024-T3 by 8-hydroxyquinoline and its derivative in 3.5%chloride solution [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007, 17(2): 318

[18] 李露, 靳慧明. 有机杂环化合物对铝合金在3.5%NaCl介质中的缓蚀作用 [J]. 化工学报, 2012, 63(11): 3632

[19] Lomakina S V, Shatova T S, Kazansky L P. Heteropoly anions as corrosion inhibitors for aluminium in high temperature water [J]. Corros. Sci., 1994, 36(9): 1645

[20] 陈竹青, 宋玉苏, 张燕等. 羧酸盐对锡和铝在中性溶液中的缓蚀作用研究 [J]. 海军工程大学学报, 2005, 17(6): 108

[21] 王成, 江峰, 林海潮等. 油酸钠对铝合金在3.5%氯化钠溶液中的缓蚀作用 [J]. 材料保护, 2001, 34(1): 8

[22] 王成, 江峰, 张波等. 有机胺对LY12Al合金的缓蚀作用及对腐蚀疲劳寿命的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 12(6): 325

[23] 王成, 江峰, 王福会. 有机胺对铝合金在3.5%氯化钠溶液中的缓蚀作用 [J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(4): 139

[24] 王成, 江峰, 余刚等. 月桂酸钠对LY12铝合金的缓蚀作用 [J]. 全面腐蚀控制, 2002, 16(l): 24

[25] 王成, 江峰, 林海潮等. 烯丙基硫脲对铝合金在3.5%NaCI溶液中的缓蚀作用 [J]. 全面腐蚀控制, 2000, 14(5): 12

[26] 王成, 江峰. 乙酸丁酯对铝合金在3.5%NaCI溶液中的缓蚀作用 [J]. 全面腐蚀控制, 2001, 15(3): 36

[27] 姜琴, 李伟华, 侯保荣等. 一种噻二唑类缓蚀剂对模拟海水中2024铝合金的缓蚀作用 [J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(8): 673

[28] 陈建华, 黄安, 吴章耀. ZnBTA对铝合金在中性NaCl溶液中孔蚀的抑制作用 [J]. 东北工学院学报, 1992, 13(1): 101

[29] 陈建华, 黄安. 中性高Cl^-水介质中的铝合金复合缓蚀剂 [J]. 材料保护, 1990, 23(8): 22

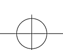
[30] 文建国. 铝合金表面铈转化膜组成结构及耐蚀性研究 [J]. 东莞理工学院学报, 1997, 15(l): 18

[31] 文建国, 周家茵, 周世光. 铝合金表面饰转化膜组成结构及耐蚀性能 [J]. 材料保护, 1998, 31(10): 15

[32] 阮红梅, 董泽华, 石维等. 基于电化学噪声研究缓蚀剂对AA6063铝合金点蚀的影响 [J]. 物理化学学报, 2012, 28(9): 2097

[33] Matter E A, Kozhukharov S, Machkova M, et al. Comparison between the inhibition efficiencies of Ce(III) and Ce(IV) ammonium nitrates against corrosion of AA2024 aluminum alloy in solutions of low chloride concentration [J]. Corros. Sci., 2012, 62: 22

[34] Shi H W, Han E-H, Liu F C. Corrosion protection of aluminium alloy 2024- T3 in 0.05 M NaCl by cerium cinnamate [J]. Corros.



Sci., 2011, 53(7): 2374

[35] De Waard C, Lots U. Prediction of CO_2 corrosion of carbon steel [A]. A working party report on predicting CO_2 corrosion in oil and gas corrosion of carbon steel.corrosion/94 [C]. Houston, TX: NACE International, 1994: 1

[36] Dunlop A K, Hassell H L, Rhodes P R. Fundanmental considerations in sweet gas well corrosion [J]. NACE, 1985, 52

[37] 姜涛, 左禹, 熊金平. 含硫阴离子对低碳钢孔蚀的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(5): 249

[38] 赵景茂, 左禹, 熊金平等. 在$NaHCO_3$-NaCl体系中阴离子对低碳钢点蚀的抑制作用 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(2): 77

[39] 旷亚非, 易枝梅, 王虹. 钼酸钠与羟基羧酸对碳钢孔蚀的协同缓蚀作用 [J]. 湖南大学学报, 1994, 21(1): 87

[40] 曹家绥, 陈家坚, 曹殿珍. 高浓度HCO_3^--Cl^-水体系中碳钢的腐蚀和缓蚀剂抑制的电化学行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1991, 3(2): 25

[41] Fujioka E, Nishihara H, Aramaki K. The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl^- by oxidizing inhibitors [J]. Corros. Sci., 1996, 38(11): 1915

[42] 赵旭辉, 王芳, 周勇等. 咪唑啉季铵盐对A3碳钢在$NaNO_2$+NaCl溶液中点蚀行为的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(2): 113

[43] 陈蕊, 李善建, 冯拉俊等. 喹啉缓蚀剂对N80石油管道钢小孔腐蚀的影响 [J]. 焊管, 2013, 36(11): 15

[44] 官自超. P110套管钢在模拟油田采出水中的CO_2腐蚀行为研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015

